

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078784 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316, 千 1058419 東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
C23C 16/42, H01L 21/205
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002425
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-040613 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 千 1058419 東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹内 裕昭 (Takeuchi hiroaki) [JP/JP]; 千 4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 Aichi (JP). 服部 覚 (Hattori satoshi) [JP/JP]; 千 4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 Aichi (JP). 鈴木 浩 (Suzuki hiroshi) [JP/JP]; 千 4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 Aichi (JP). 原田 勝可 (Harada katsuyoshi) [JP/JP];
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

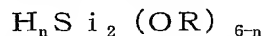
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON OXIDE FILM

(54) 発明の名称: シリコン酸化膜の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a silicon oxide film having better quality than a TEOS at low temperatures. Also disclosed is a method for manufacturing a semiconductor device wherein an insulating film composed of a silicon oxide is formed. Specifically, an insulating film composed of a silicon oxide is deposited by a CVD method wherein a silane compound represented by the general formula below is reacted. $H_nSi_2(OR)_{6-n}$ (In the above formula, R represents an alkyl group having 1-5 carbon atoms and n represents an integer of 0-2.)

(57) 要約:

低温で TEOS より膜質が良いシリコン酸化物からなる膜を製造する方法及びシリコン酸化物からなる絶縁膜を成膜する半導体装置の製造方法を提供するために、下記一般式で表されるシラン化合物を反応させる CVD 法によりシリコン酸化物からなる絶縁膜を堆積させる。



(上式において、R は炭素数 1 - 5 のアルキル基であり、n は 0 - 2 の整数。)

WO 2005/078784 A1

明 細 書

シリコン酸化膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造に広く応用されているシリコン酸化膜の効率的な製造方法を提供するものである。

また、本発明は、シリコン酸化膜からなる絶縁膜をCVD法で形成する半導体装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置において、配線の微細化が進み、アスペクト比が増大する等の理由により、下地基材の凹凸がますます複雑になってきている。この為、基材、例えば半導体素子上に、シリコン酸化膜の絶膜等を形成させるにあたり、ステップカバレッジが良好で、平坦化に優れ、基材特性に悪影響を及ぼさない形成方法が望まれている。

[0003] シリコン酸化膜の製造方法としては、従来、モノシランガスと酸素を原料ガスとし、熱化学蒸着法により形成される方法等が知られているが、ステップカバレッジが悪いため、最近、テトラエトキシシラン等の有機系シランガスとオゾンとを原料として用いる方法が検討されている。

[0004] テトラエトキシシランを原料とする場合は、ステップカバレッジが良好で、平坦化に優れてはいるが、成膜温度を通常400℃以上とする必要がある。

[0005] シリコン酸化膜は熱化学気相堆積法、光化学気相堆積法、プラズマ化学気相堆積法等により製造されている。しかし、熱化学気相堆積法は熱により原料を分解あるいは反応させるため高温が必要となり膜を堆積できる基材の種類が限定されたり、光化学気相堆積法は低温で膜を形成できるものの、光を導入する窓が曇りあるいは成膜速度が小さいといった製造効率上の問題があった。

[0006] プラズマ化学気相堆積法に関しては、シリコン酸化膜をモノシランと酸素あるいは酸化二窒素等の酸化剤とを原料ガスとして用いる方法が種々検討されているが、いずれの方法によるにせよ、モノシランは危険性が高く、高価であり、工業的に有利とはい

えず、また成膜温度が高く、広範囲に適用することが難しい。

- [0007] モノシラン化合物、ジシラン化合物等のシラン化合物は、種々の用途に使用されている。半導体の分野においては、シラン化合物は、シリコン窒化物、シリコン酸化物、シリコンオキシ窒化物等のシリコン系絶縁膜を、CVD法により製造するための原料としてしばしば使用されている。すなわち、シラン化合物は、アンモニア等の窒素含有反応ガスと反応によりシリコン窒化物を、酸素等の酸素含有ガスとの反応によりシリコン酸化物を、また窒素含有ガスと酸素含有ガスとの反応によりシリコンオキシ窒化物を生成し得る。
- [0008] シリコン酸化物をCVD法で製造するための標準的な方法は、シラン化合物としての SiH_4 気体原料を O_2 により酸化させる反応があるが、近年、半導体装置の最小設計寸法がLSIの高集積化に伴い、シリコン酸化膜の膜厚は今や原子層の数で数えられる段階までに到達しており、素子構造の微細化に伴って、熱負荷の問題を低減できるプロセスの低温化が要請されている。
- [0009] 従来の SiH_4 気体原料を用いるCVDプロセスでは、基板上の段差や凹凸を平坦化できない。また、このCVDプロセスでは狭い電極間やゲートのトレンチにボイドを形成し著しく膜特性を悪化させる。さらに、 SiH_4 は自己発火性で極めて危険な原料である。
- [0100] 以上のような欠点を克服するために、 SiH_4 に変わる液体原料としてテトラエトキシシラン(以下、TEOSという)を用いて O_3 による酸化させる反応が盛んになり、実用化されてきた。
- [0111] しかし、TEOSを用いるCVD法で成長させる膜は、その緻密性、クラック耐性、絶縁性等の膜質にまだ問題を残しており、この問題を軽減するように成膜するには600〜700℃の基板加熱を必要とする。したがって、アルミ配線上にTEOSを用いるCVD法で、 SiO_2 膜を成膜する場合、アルミ配線を著しく劣化させる欠点があった。
- [0122] 更に、アルコキシシランと酸素を低圧プラズマ化学気相堆積法により反応させ、シリコン酸化膜を形成する方法も知られており、この場合は低温で薄膜を形成することが出来、耐熱性の乏しいガラス基板上や高分子フィルム上にも薄膜を形成することが可能となり有利ではあるが、この方法において好適といわれている成膜温度は、低く

でも350℃～400℃程度であり、しかも形成されたシリコン酸化膜は平坦性および膜質において必ずしも充分満足できるものとはいえなかった。

- [0013] 絶縁膜の膜質や埋め込み性を改善する技術として、1つ以上の直鎖状のシロキサン結合を含む有機アルコキシシランとオゾンとを反応させたCVD法により酸化シリコン膜を半導体基板上に形成する方法が知られている(例えば、特許文献1)。

- [0014] 特許文献1:特開平7-142578号公報

発明の開示

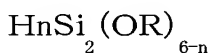
発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明者らは、低温で十分な成膜速度が得られ、膜質が均一で、ステップカバレツジが良好で、平坦性に優れ、かつ低コストで安全面でも問題のないシリコン酸化膜を製造する方法を提供することを課題とした。

また、本発明は、低温でTEOSより膜質が良いSiO₂絶縁膜を成膜する半導体装置の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明は、原料ガスとして下記一般式で表されるシラン化合物を希釈ガスと共に用い、圧力0.01mmHg～2気圧において、熱化学気相堆積法またはプラズマ化学気相堆積法により、シリコン酸化膜を形成させることを特徴とするシリコン酸化膜の製造方法である。



(上式において、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、nは0～5の整数。)

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、シリコン酸化膜を、低い温度において大きい成膜速度で得ることが出来るため、低温で処理すべき下地基材をはじめ、広範囲な下地に適用することが出来、しかも得られた膜は均一で、平坦性に優れ、ステップカバレツジが良好である。

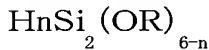
また、本発明によれば、半導体装置における絶縁膜を、低い成膜温度で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1図は実施例7で得られた膜の赤外線吸収スペクトルを示す。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明において、原料であるアルコキシジシランは、下記一般式で表される化合物である。



(上式において、Rは炭素数1〜6のアルキル基であり、nは0〜5の整数。)

具体的には、モノアルコキシジシラン、ジアルコキシジシラン、トリアルコキシジシラン、テトラアルコキシジシラン、ペンタアルコキシジシラン、ヘキサアルコキシジシラン等が挙げられ、好ましい化合物は上式におけるnが2以下の化合物である。好ましいジシラン化合物の例は、テトラアルコキシジシラン、ヘキサアルコキシジシランであり、特に好ましい化合物はヘキサアルコキシジシランである。また、アルコキシジシランは、炭素数1〜6のアルコキシ基を有するものが好ましく、特にエトキシ基が好ましい。

[0020] アルコキシジシランの具体例としては、モノメトキシジシラン、モノエトキシジシラン、モノプロポキシジシラン、モノブトキシジシラン等のモノアルコキシジシラン、ジメトキシジシラン、ジエトキシジシラン、プロポキシジシラン、ジブトキシジシラン等のジアルコキシジシラン、トリメトキシジシラン、トリエトキシジシラン、トリプロポキシジシラン、トリブトキシジシラン等のトリアルコキシジシラン、テトラメトキシジシラン、テトラエトキシジシラン、テトラプロポキシジシラン、テトラブトキシジシラン等のテトラアルコキシジシラン、ペンタメトキシジシラン、ペンタエトキシジシラン、ペンタプロポキシジシラン、ペンタブトキシジシラン等のペンタアルコキシジシラン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサプロポキシジシラン、ヘキサブトキシジシラン等のヘキサアルコキシジシランが挙げられる。これらの中でも、テトラエトキシジシラン、ヘキサエトキシジシランがより好ましく、最も好ましいものはヘキサエトキシジシランである。

[0021] ヘキサエトキシジシランを用いると、優れた電気的特性をもったシリコン酸化膜を得ることが出来る。

[0022] アルコキシジシランは希釈ガスでバブリングして気化させ反応系内へ供給するか、あるいは加熱により気化させて、前記希釈ガスと共に供給する方法が一般的である。

アルコキシジシランの供給に利用され、また反応系内に存在させる希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスあるいは窒素、水素等が挙げられ、更に好ましくは希ガスあるいは窒素が挙げられる。

- [0023] 希釈ガスは、原料ガスを含めた反応系内の全ガス量中、50vol%以上が好ましく、特に好ましくは80vol%～99vol%である。50vol%未満では、プラズマが安定して立たず、膜質が悪くなる恐れがある。
- [0024] 反応系内の圧力は0.01mmHg～2気圧とすることが必要であり、0.01mmHg未満では、超真空排気系が必要となり、また2気圧を超えると、安全面性の問題やコスト高の問題が起こる。好ましい圧力は0.01mmHg～800mmHg、更に好ましい圧力は0.1mmHg～800mmHgである。
- [0025] 本発明において、反応系内に酸化剤を存在させることにより、より低温で、より緻密な膜を製造することが出来る。酸化剤としては、空気、酸素、オゾン、 N_2O 、NO、 NO_2 、 CO_2 、CO等が挙げられる。
- [0026] 酸化剤はアルコキシジシラン1モルに対して、0.5モル～50モルが好ましい。0.5モル未満では緻密な膜質が得られなくなる場合があり、50モルを超えると、気相反応によりシリコン酸化物の微粒子が生成し易くなり、膜質の低下が起きるだけでなく、原料から膜への効率が悪くなり、経済的とはいえない。
- [0027] 酸化剤は原料ガスと共に系内に導入するのが一般的であるが、別々に系内に導入してもよい。
- [0028] 本発明によって、その表面にシリコン酸化膜が形成される基材としては、例えば半導体基板あるいは電極配線等の半導体素子等が挙げられる。その材質は、シリコン、ガラス、アルミニウム、ステンレススチール等はもちろん、本発明では低温で成膜することが可能なため、アモルファスシリコン等の非品質、ポリエステル、ポリイミド、ガラスエポキシ等の樹脂も特に好適な基材々質となる。また、基材の形状は特に限定されるものではない。
- [0029] シリコン酸化膜の基材上への成膜温度は、200℃～500℃という低温で足りる。なお、200未満では、膜質の低下につながる恐れがある。具体的な成膜温度は原料ガスにより適宜選択すればよく、例えばヘキサエトキシジシランを用いた場合は、200

℃～300℃が更に好ましい。

- [0030] 本発明に用いられる反応装置は特に限定されるものではなく、例えば縦型、横型、パンケーキ型、ベルトコンベアー型、巻き取り方式等が用いられる。
- [0031] プラズマ化学気相堆積法を行う場合、反応器内には、高電圧を印加する電極と接地する電極とが配置され、圧力0.01mmHg～2気圧において、成膜できる装置であれば特に限定されるものではない。また、大気圧近傍で、基材が金属等の場合、高電圧を印加することによりアーク放電が発生して、アルコキシジシランをプラズマ励起してシリコン酸化膜を形成することが多少困難となる場合があり、その場合でも充分適用出来るようにするため、高電圧を印加する電極にガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性の固体誘電体を配置した電極装置を用いるのが好適である。
- [0032] 発振周波数は、50Hz～60Hzの低周波から、13.56MHz、及び27MHz、2.45GHz以上の高周波まで適宜選択すればよい。
- [0033] 上記一般式で表される好ましいシラン化合物として、ヘキサエトキシジシランがある。

ヘキサエトキシジシランは、エトキシ基6個が2個のSiについた構造を有し、常温で無色透明な液体である。

CVDにおける基板の加熱温度は、通常、300～500℃である。

- [0034] 本発明は、ガラス基板上に形成される液晶用半導体装置の製造について適用でき、低温で良好なシリコン酸化膜を形成することができる。
- [0035] 本発明により形成されたシリコン酸化膜は、層間絶縁膜、保護膜、マスク材料、ガスバリアー膜等として有用される。

実施例

- [0036] 実施例1

ヘキサエトキシジシランを用いて、常圧オゾンCVDにより SiO_2 膜を形成した。成膜条件は、ヘキサエトキシジシランの流量が6sccm、オゾン濃度4.5%の O_2 を2slm、希釈ガスとして N_2 を0.5slm、基板温度300℃とした。

反応装置内の圧力を760mmHgとし、10分間反応させて、膜厚0.22 μm の膜を形成した。

[0037] このときの電界強度が 7MVcm^{-1} の時、リーク電流は $10^{-8}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下、絶縁耐圧は 10MVcm^{-1} となり、シリコン酸化膜において、最も良好な膜質が得られる高温熱酸化法において、約 1100°C で成膜させたときの絶縁耐圧の $8\sim 11\text{MVcm}^{-1}$ と同等の膜質であった。

[0038] 比較例1

ヘキサエトキシジシランの代わりにTEOSを用いて、実施例1と同様にして膜厚 $0.10\mu\text{m}$ の膜を形成した。

実施例1と同様に評価した結果、リーク電流は $3\times 10^{-6}\text{Acm}^{-2}$ であった。

[0039] 実施例2

反応装置として、円筒状石英製反応器($200\text{mm}\phi\times 100\text{mmH}$)を使用した。反応装置内のサセプター上にシリコン基板($3\text{インチ}\phi$)を載置し、該基板を 400°C に加熱保持した。

[0040] 80°C に加熱したヘキサエトキシジシランを流量 $100\text{ml}/\text{min}$ のヘリウムでバブリング(ヘキサエトキシジシランとしては $0.27\text{ml}/\text{min}$ 供給に相当)し、ヘリウム $2000\text{ml}/\text{min}$ と酸素 $10\text{ml}/\text{min}$ と共に上記装置内に導入した。

[0041] 反応装置内の圧力を 760mmHg とし、10分間反応させて、膜厚 $0.12\mu\text{m}$ の膜を形成した。

[0042] 得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明した。

[0043] 比較例2

原料ガスをモノシランとし、モノシラン $10\text{ml}/\text{min}$ を、ヘリウム $2000\text{ml}/\text{min}$ と酸素 $100\text{ml}/\text{min}$ と共に装置内に導入した他は実施例2と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察され、また形成した膜には、部分的にはあるが、僅かな粗面および起伏面があった。

[0044] 実施例3

実施例2で用いた反応装置を用い、サセプター上にシリコン基板($3\text{インチ}\phi$)を載置し、 400°C に加熱保持した。

[0045] 80℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(ヘキサエトキシジシランとしては0.27ml/min供給に相当)した他は、実施例2と同様にして、原料ガス、ヘリウムおよび酸素を上記装置内に導入した。

[0046] 反応装置内の圧力を10mmHgとし、10分間反応させて、膜厚0.06 μ mの膜を形成させた。

[0047] 得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明した。

[0048] 比較例3

原料ガスをモノシランとし、モノシラン10ml/minを、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に装置内に導入した他は実施例3と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察されたが、膜は形成されなかった。

[0049] 実施例4

反応装置として、ステンレス製平行平板型電極を有する円筒状ステンレス製反応器(200mm ϕ \times 100mmH)を使用し、上部電極(100mm ϕ)と下部電極(100mm ϕ)の電極間距離は10mmとした。反応装置内のサセプター上にシリコン基板(3インチ ϕ)を載置し、該基板を250℃に加熱保持した。

[0050] 80℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(ヘキサエトキシジシランとしては0.27ml/min供給に相当)し、ヘリウム2000ml/minと酸素10ml/minと共に上記装置内に導入した。

[0051] 反応装置内の圧力を0.1mmHgとし、高周波数13.56MHz、パワー50Wでグロー放電を発生させ、プラズマ状となし、10分間反応させて、膜厚0.2 μ mの膜を形成した。

[0052] 得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明した。

実施例5

反応装置として、アルミニウム製平行平板型電極を有する円筒状石英製反応器(2

00mm ϕ \times 100mmH)を使用し、表面に石英を誘電体として設置した上部電極(100mm ϕ)を高電圧電極とし、下部電極(100mm ϕ)を設置電極とした。電極間距離は10mmとした。反応装置内のサセプター上にシリコン基板(3インチ ϕ)を載置し、該基板を250℃に加熱保持した。

- [0053] 80℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(ヘキサエトキシジシランとしては0.27ml/min供給に相当)し、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に上記装置内に導入した。
- [0054] 反応装置内の圧力を800mmHgとし、高周波数13.56MHz、パワー50Wでグロー放電を発生させ、プラズマ状となし、1分間反応させて、膜厚0.02 μ mの膜を形成した。
- [0055] 得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明した。
- [0056] 比較例4
- 原料ガスをモノシランとし、モノシラン10ml/minを、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に装置内に導入した他は実施例4と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察され、また形成した膜には、部分的にはあるが、僅かな粗面および起伏面があった。
- [0057] 実施例6
- 実施例5で用いた反応装置を用い、サセプター上にポリエチレンテレフタレートフィルム(50mm角)を載置し、70℃に加熱保持した。
- [0058] 80℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量100ml/minのヘリウムでバブリング(ヘキサエトキシジシランとしては0.27ml/min供給に相当)した他は、実施例5と同様にして、原料ガス、ヘリウムおよび酸素を上記装置内に導入した。
- [0059] 反応装置内の圧力、高周波数およびパワーを実施例5と同様にして、1分間放電し、膜厚0.02 μ mの膜を形成させた。
- [0060] 得られた膜は均一で平坦性に優れ、赤外線吸収スペクトルで測定した結果、シリコン酸化膜であり、エトキシ基、エチル基等の有機成分が残存していないことが判明し

た。

[0061] 比較例5

原料ガスをモノシランとし、モノシラン10ml/minを、ヘリウム2000ml/minと酸素100ml/minと共に装置内に導入した他は実施例5と同様に行った結果、反応装置内には微粒子の発生が観察されたが、膜は形成されなかった。

[0062] 実施例7

反応装置として、円筒状石英製反応器(30mm ϕ \times 600mmH)を使用した。反応装置内のサセプター上にシリコン基板(10mm \times 10mm)を載置し、該基板を400℃に加熱保持した。

[0063] 70℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量50ml/minの窒素でバブリングし、酸素3000ml/minと共に上記装置内に導入した。

[0064] 反応装置内の圧力を760mmHgとし、240分間反応させて、膜厚0.12 μ mの膜を形成した。

得られた膜に関する赤外線吸収スペクトルを図1に示した。

1100cm⁻¹付近にSiO₂に特有なSi-Oの吸収があり、シリコン酸化膜が形成されたことがわかる。

[0065] 実施例8

反応装置として、円筒状石英製反応器(30mm ϕ \times 600mmH)を使用した。反応装置内のサセプター上にシリコン基板(10mm \times 10mm)を載置し、該基板を500℃に加熱保持した。

[0066] 70℃に加熱したヘキサエトキシジシランを流量50ml/minの窒素でバブリングし、酸素3000ml/minと共に上記装置内に導入した。

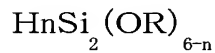
[0067] 反応装置内の圧力を760mmHgとし、240分間反応させて、膜厚0.15 μ mの膜を形成した。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、配線や素子が高温に晒されると性能の劣化が起きてしまう高集積度の半導体装置の製造に有効である。

請求の範囲

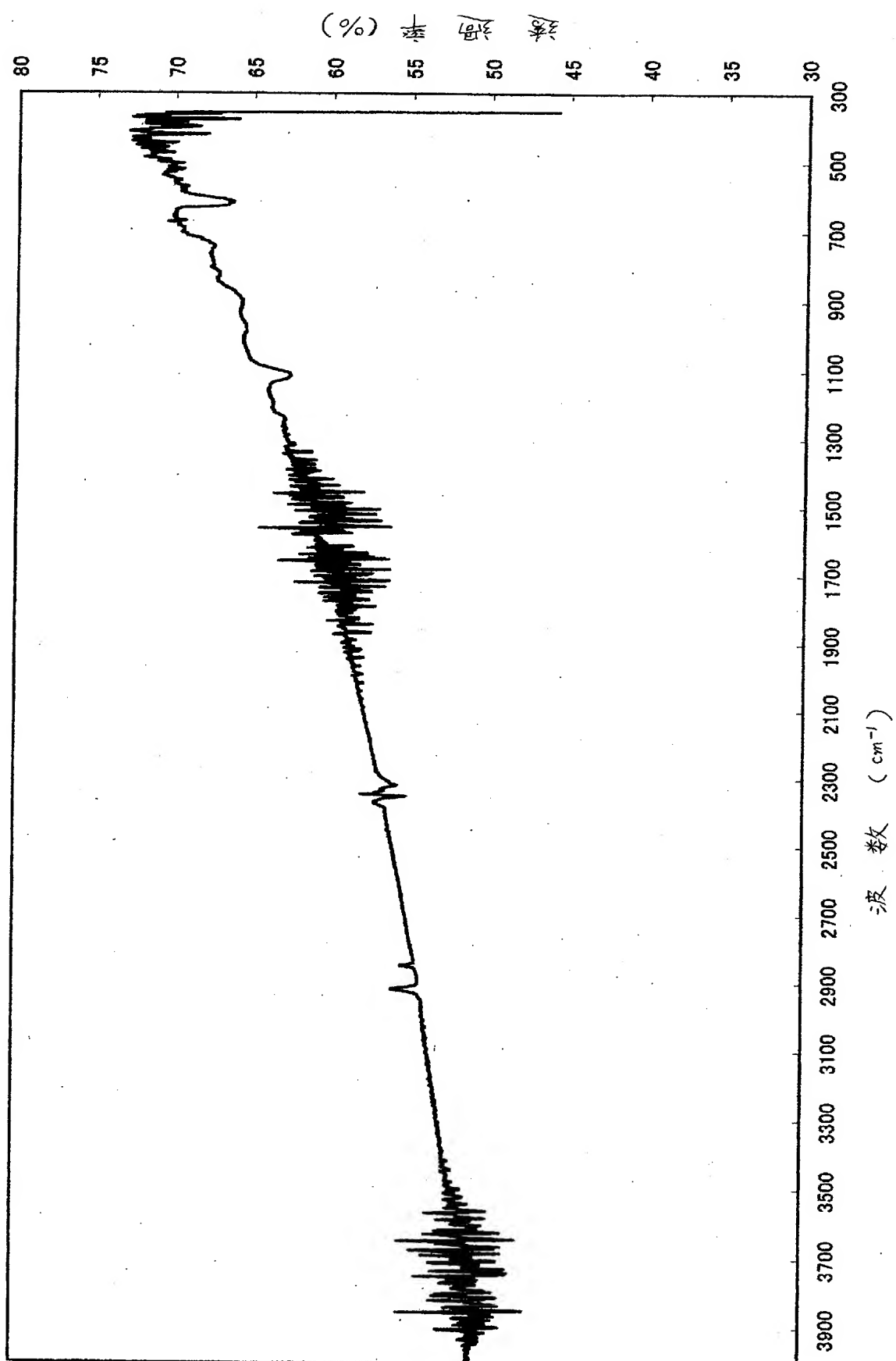
- [1] 原料ガスとして下記一般式で表されるシラン化合物を希釈ガスと共に用い、圧力0. 0 1mmHg～2気圧において、熱化学気相堆積法により、シリコン酸化膜を形成させることを特徴とするシリコン酸化膜の製造方法。



(上式において、Rは炭素数1～6のアルキル基であり、nは0～5の整数。)

- [2] 熱化学気相堆積法に代えてプラズマ化学気相堆積法によりシリコン酸化膜を形成させることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜の製造方法。
- [3] 更に酸化剤としてオゾンを用いることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のシリコン酸化膜の製造方法。
- [4] 堆積温度を200～500℃とすることを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載のシリコン酸化膜の製造方法。
- [5] 請求項1～請求項4の何れかに記載の方法によりシリコン酸化膜からなる絶縁膜を堆積させることを特徴とする半導体装置の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/316, C23C16/42, H01L21/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/312-21/318, H01L21/205, 21/31, C23C16/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-263981 A (International Business Machines Corp.), 26 October, 1990 (26.10.90), Claims & EP 0382932 A1 & US 5173452 A	1, 4, 5
X	JP 2003-342731 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Column 15, line 21 to column 21, line 20; column 24, lines 22 to 35 (Family: none)	1-3, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 May, 2005 (09.05.05)

Date of mailing of the international search report

24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-12542 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-297832 A (JSR Corp.), 17 October, 2003 (17.10.03), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/316, C23C16/42, H01L21/205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/312 - 21/318, H01L21/205, 21/31, C23C16/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-263981 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1990.10.26, 特許請求の範囲 & EP 0382932 A1 & US 5173452 A	1, 4, 5
X	JP 2003-342731 A (大日本印刷株式会社) 2003.12.03, 第15欄第21行-第21欄第20行, 第24欄第22-35行 (ファミリーなし)	1-3, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-12542 A (日立化成工業株式会社) 1999.01.19 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2003-297832 A (JSR株式会社) 2003.10.17 (ファミリーなし)	1 - 5